

스코치/가황시간의 상관관계에 관한 연구

류진호 · 김창희* · 오택수

산업과학기술연구소 고분자응용연구팀, *광성고무롤(주)

Study of the Scorch/Cure time Relationships

Jin-Ho Ryou, Chang-Hee Kim* and Taeg-Su Oh

Applied Polymer Research Team, Research Institute of Industrial Science &
Technology(IRIST), Pohang, 790-330, Korea

*Kwangsung Rubber Roll Co. LTD., Sungnam, 462-120, Korea

ABSTRACT

NR, NBR, and CR rubber were prepared by mixing filler in various ratios. Their vulcanization characteristics and thermal properties were studied. Vulcanization characteristics were investigated using cure curve that had been obtained from oscillating disk rheometer study. The Arrhenius law is known to describe the relationship between cure time and temperature of most elastomers. Curing could be done by the addition of sulfur, peroxides, and proper accelerators. The optimum cure time that affects desirable values of modulus and tensile strength of the vulcanizate is taken as t_{90} as measured by a rheometer.

Rubbers were cured in the rheometer at temperatures ranging from 130°C to 180°C in order to check the validity of the curing system used. A linear relationship between $\ln(t_{s2})$ and $\ln(t_{90})$ was found for all elastomers. The term sensitivity has been used to describe the relationship between a change of t_{s2} to the corresponding change of t_{90} due to an increment of temperature. This is related to the formula of the compound.

I. 서 론

고무공업에 있어서 일반적으로 고무의 기본공정은 첫내림, 석내림, calendering, 압출, 성형, 가황공정으로 대별되고 있으나 최종제품이 되기전에 가공중이나 저장중의 배합고무는 열의 작용을 받아 가소성을 잃고 탄성을 나타내며 가공을 불가능하게 할 뿐만 아니라

제품의 품질을 저하시키는 현상을 스코치^{1,2)}라고 정의한다. 고무공업에 있어서 특히 증가되고 있는 수요공급에 의한 합리화에 따라 고온, 단시간 가황때문에 가황이 빠른 배합고무가 요구되는 반면 기본공정에 있어서 석내림, 압출 및 calender장치의 능률화 때문에 배합고무는 고온에서의 熱履歷(heat history)를 받아 점차 스코치되기 쉬운 상태에 놓여지는 문제가 발생되

어진다.³⁾

고무가 스코치를 일으키기 시작하면 가소성을 변화시키고 탄성체를 형성케 되므로 화학적으로 고무와 가황제와의 결합을 생성하게 되며, 스코치와 가황상태판정법 또는 가스도측정법과도 불가분의 관계가 성립된다. 그리고, 스코치의 측정법이 존재하여도 배합고무가 받는 가공조건이 천차만별로서 각 공정에 있어서 스코치를 정확히 재현시키기가 곤란하며 절대적인 것이 못되므로 가공조건에 충분한 해석이 필요하다.⁴

~6) 스코치에 대하여 장치상의 문제가 논의될 수 있으나 많은 경우에 고무배합에 대한 고려가 필요하다. 배합면에서는 가황제나 가황촉진제와 같은 가황작용 및 스코치 지연제만의 문제만이 아니라 충전제나 연화제에 대하여도 고려할 필요가 있다. 스코치는 고무가황의 초기현상이므로 가황속도, 최적가황과 관계가 있다.^{7,8)}

한편, 스코치에 미치는 측정온도의 영향은 온도가 낮게 되는데에 따라 스코치 시간이 길어지는 경향이므로 온도상승도가 커지면 커질 수록 즉, 고온이 될수록 스코치는 빨라지는 현상을 나타내므로 본 연구에서는 NR, NBR과 CR을 기본으로 한 여러가지 조성의 고무를 제조하고 Arrhenius 식을 사용하여 온도와 시간과의 관계에 대한 조사를 실시하였다.

II. 실험

1. 실험재료 및 시약

- 1) Natural rubber(NR) : Malaysia산 SMR-L
- 2) Acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) : Nippon Zeon(주)의 Nipol N32
- 3) Chloroprene rubber(CR) : Du Pont의 WRT
- 4) Chloroprene rubber(CR) : 일본전기화학(주)의 PS40
- 5) High abrasion furnace black(HAF) : 럭키콘 티넨탈카본(주)
- 6) Fast extrusion furnace black(FEF) : 럭키콘

티넨탈카본(주)

- 7) Semi reinforcing furnace black(SRF) : 럭키콘티넨탈카본(주)
- 8) N-cyclohexyl-2-benzothizyl sulfenamide(CZ) : 동양화학(주)
- 9) Dibenzothiazyl disulfide(DM) : 동양화학(주)
- 10) N,N'-diphenylguanidine(D) : 동양화학(주)
- 11) Tetramethyl thiuram disulfide(TT) : 동양화학(주)
- 12) Di-(2-ethylhexyl)phthalate(DOP) : 애경석유화학(주)
- 13) Poly(vinylisobutylether)(PVI) : 몬산토(주)
- 14) Sulfur : 미원(주) Midas-101
- 15) Stearic acid : 천광유지사
- 16) Zinc oxide(ZnO) : 한일화학
- 17) Magnesium oxide(MgO) : 일본 Kyowa Chemical
- 18) A2-oil : 남영유화공업의 process oil
- 19) N2-oil : 미창석유공업의 process oil
- 20) 노화방지제 3C : 금호 몬산토

2. 실험방법

2.1 배합표

본 연구에 적용한 NR, NBR, CR고무의 배합은 다음 Table 1과 같다.

2.2 혼련 및 가황

혼련은 지름 8", 길이 24", 회전비 1 : 1.25의 open roll을 사용하여 혼련하였다. 로울러의 간격을 2.5~3mm로 조정하고, roll온도는 50℃이하로 하여 고무와 카이본 블랙, 아연화, 스테아르산, 연화제등을 혼련한 다음 황과 촉진제 순으로 배합하였다. 이 배합물을 시이트로 뽑아서 48시간 숙성시켰다. 이렇게 하여 얻어진 미가황 고무를 rheometer로 적정 가황시간을 측정하였다.

2.3 시험방법

적정가황시간 시험은 명지산업의 rheometer로 다

Table 1. NR, NBR 및 CR고무의 기본 배합

배합약품	NR-1	NR-2	NR-3	NR-4
NR	100	100	100	100
HAF	50	50	50	50
Stearic Acid	2	2	2	2
ZnO	5	5	5	5
3C	2	2	2	2
A ₂ Oil	3	3	3	3
Sulfur	2.5	2.5	2.5	0.5
CZ	0.6	0.3	0.6	5
TT	-	0.1	-	-
PVI	-	-	0.2	-

배합약품	NBR-1	NBR-2	NBR-3	NBR-4
NBR	100	100	100	100
HAF	50	50	50	-
FEF	-	-	-	60
Stearic Acid	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5
3C	2	2	2	2
A ₂ Oil	8	8	8	-
DOP	-	-	-	8
Sulfur	2.0	1.2	1.4	0.3
CZ	1.2	2.3	1.5	2.0
TT	-	-	-	2.0
D	-	-	1.0	-

배합약품	CR-1	CR-2	CR-3
WRT	-	100	50
PS40	100	-	50
SRF	70	70	70
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5
ZnO	5	5	5
MgO	4	4	4
3C	2	2	2
N ₂ Oil	12	12	12
Sulfur	1	1	1
DM	0.8	0.8	0.8
D	0.8	0.8	0.8

음과 같이 측정하였다. 먼저 디스크의 온도를 시험온도까지 올리고, 상부 다이스를 열고 시료고무를 디스크 위에 올려놓은 다음 2초 이내에 상부 다이스를 닫는다. 디스크의 진동은 다이스가 닫힌 즉시 시작하여

야 하며, 이때 주의하여야 할 사항은 캐비티 내에 공기의 빈칸이 없도록 하는 것이다. 시험온도는 130~180℃로 하고, 진폭각도 1°로 하여 t_{10} , t_{90} , t_{280} , ML(minimum torque), MHF(maximum torque)등을 측정하였다.

한편, 고무의 열적 거동은 Perkin-Elmer사의 Differential Scanning Analysis(DSC-7)로 헬륨분위기 하에서 조사하였다. 시료의 양은 $10 \pm 0.3\text{mg}$ 을 사용하였고, 승온속도는 20℃/min으로 하여 -100~50℃까지 측정하였으며, 냉매는 액체질소를 사용하였다.

Perkin-Elmer사의 Thermogravimetric Analysis(TGA-7)로 시편의 열분해 거동을 측정하였다. 질소 분위기 하에서 승온속도 20℃/min로 하여 800℃까지 가열하여 온도상승에 따른 무게의 감량을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 1에 따른 NR, NBR 및 CR고무배합에 대하여 130~180℃에서 rheometer로 측정된 가황특성을 Table 2~4에 나타내었고, 대표적으로 150℃에서 측정된 가황곡선을 Fig. 1~3에서 나타내었다. 먼저 NR고무에 대하여 살펴보면, 최저 토오크(ML)와 최고 토오크(MHF)는 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. t_{s+2} 는 산업적으로 이용되는 스코치시간으로 사용되는 값으로서 온도가 증가함에 따라 배합고무의 종류에 관계없이 스코치시간이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 스코치시간은 고무가공에 소요되는 작업성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 스코치시간이 너무 늦으면 작업소요시간이 길어져 생산성이 저하되는 문제점이 있고, 반대로 스코치시간이 너무 빠르면 작업도중에 가황이 일어나 물성에 변화를 일으키는 원인이 된다. 그러므로, 적절한 스코치시간을 가지는 온도에서 가공을 하는 것이 고무공업에서는 필수적인 작업이라 하겠다. t_{90} 은 적정가황시간으로 산업적으로 이용되는 값으로 스코치시간과 마찬가지로

Table 2. NR계열의 가황특성

NR 고무	temp.	ML(Nm)	MHF(Nm)	ts2(time)	t ₁₀ (time)	t ₅₀ (time)	t ₉₀ (time)	t ₂₈₀ (time)
NR-1	130℃	4.7	37.5	17 : 45	18 : 48	28 : 00	52 : 44	33 : 56
	140℃	4.2	36.4	9 : 05	9 : 38	14 : 07	26 : 13	16 : 35
	150℃	4.2	35.2	5 : 00	5 : 21	7 : 41	13 : 36	8 : 15
	160℃	3.9	33.9	3 : 10	3 : 23	4 : 48	7 : 52	4 : 29
	170℃	3.9	32.1	2 : 01	2 : 09	3 : 02	4 : 39	2 : 30
	180℃	4.0	30.9	1 : 24	1 : 29	2 : 05	2 : 58	1 : 29
NR-2	130℃	4.7	37.7	12 : 50	13 : 23	17 : 22	29 : 06	15 : 43
	140℃	4.4	36.3	6 : 44	7 : 02	9 : 13	15 : 36	8 : 34
	150℃	4.4	34.8	3 : 50	4 : 01	5 : 14	8 : 34	4 : 33
	160℃	4.1	32.1	2 : 25	2 : 31	3 : 21	5 : 25	2 : 54
	170℃	4.1	30.1	1 : 40	1 : 42	2 : 16	3 : 26	1 : 44
	180℃	3.9	28.6	1 : 16	1 : 18	1 : 43	2 : 29	1 : 11
NR-3	130℃	4.8	37.7	28 : 11	29 : 45	39 : 11	63 : 22	33 : 37
	140℃	4.4	36.6	14 : 04	14 : 57	19 : 58	31 : 58	17 : 01
	150℃	4.6	35.6	7 : 36	8 : 07	10 : 51	16 : 50	8 : 43
	160℃	4.2	34.9	4 : 24	4 : 42	6 : 18	9 : 24	4 : 42
	170℃	4.0	32.6	2 : 40	2 : 51	3 : 49	5 : 22	2 : 31
	180℃	3.9	31.4	1 : 53	2 : 01	2 : 41	3 : 35	1 : 34
NR-4	130℃	3.2	30.6	13 : 21	13 : 47	17 : 23	35 : 54	22 : 07
	140℃	3.2	30.0	8 : 13	8 : 27	10 : 22	19 : 05	10 : 38
	150℃	3.1	30.0	5 : 23	5 : 33	6 : 39	10 : 55	5 : 22
	160℃	3.1	29.7	2 : 55	3 : 02	3 : 49	6 : 16	3 : 14
	170℃	2.6	28.2	1 : 59	2 : 03	2 : 37	3 : 53	1 : 50
	180℃	2.6	27.7	1 : 28	1 : 31	1 : 58	2 : 46	1 : 15

Table 3. NBR계열의 가황특성

NBR 고무	temp.	ML(Nm)	MHF(Nm)	ts2(time)	t ₁₀ (time)	t ₅₀ (time)	t ₉₀ (time)	t ₂₈₀ (time)
NBR-1	130℃	7.9	38.8	14 : 49	15 : 21	19 : 06	45 : 42	30 : 21
	140℃	7.0	38.4	8 : 24	8 : 45	10 : 39	23 : 15	14 : 30
	150℃	6.3	38.6	5 : 01	5 : 13	6 : 12	16 : 12	10 : 59
	160℃	6.2	37.6	3 : 04	3 : 13	3 : 52	7 : 36	4 : 23
	170℃	5.6	34.3	1 : 58	2 : 03	2 : 26	4 : 28	2 : 25
	180℃	5.0	33.0	1 : 28	1 : 32	1 : 51	3 : 12	1 : 40
NBR-2	130℃	7.3	33.9	12 : 53	13 : 12	27 : 12	27 : 12	14 : 00
	140℃	6.7	33.9	7 : 49	8 : 00	9 : 20	16 : 22	8 : 22
	150℃	6.1	33.9	4 : 54	5 : 02	5 : 50	9 : 49	4 : 47
	160℃	5.8	32.5	2 : 58	3 : 03	3 : 38	5 : 47	2 : 44
	170℃	5.3	30.2	1 : 58	2 : 01	2 : 23	3 : 45	1 : 44
	180℃	5.0	29.1	1 : 29	1 : 31	1 : 49	2 : 42	1 : 11
NBR-3	130℃	7.4	34.9	11 : 35	12 : 02	14 : 54	38 : 18	26 : 17
	140℃	6.8	35.0	6.08	6 : 23	7 : 54	23 : 25	17 : 02
	150℃	6.5	35.3	3 : 47	3 : 58	4 : 59	14 : 16	10 : 18
	160℃	5.9	33.8	2 : 30	2 : 37	3 : 17	8 : 44	6 : 07
	170℃	5.4	32.1	1 : 41	1 : 44	2 : 12	5 : 33	3 : 49
	180℃	5.3	31.3	1 : 16	1 : 19	1 : 42	4 : 05	2 : 46
NBR-4	130℃	7.9	40.4	10 : 00	10 : 42	16 : 13	29 : 49	19 : 07
	140℃	6.8	39.1	5 : 38	6 : 00	9 : 09	15 : 57	9 : 57
	150℃	6.3	37.7	3 : 38	3 : 51	5 : 51	9 : 35	5 : 34
	160℃	6.0	37.3	2 : 17	2 : 26	3 : 32	5 : 41	3 : 15
	170℃	5.7	35.3	1 : 36	1 : 42	2 : 25	3 : 44	2 : 02
	180℃	5.4	33.9	1 : 13	1 : 17	1 : 48	2 : 47	1 : 30

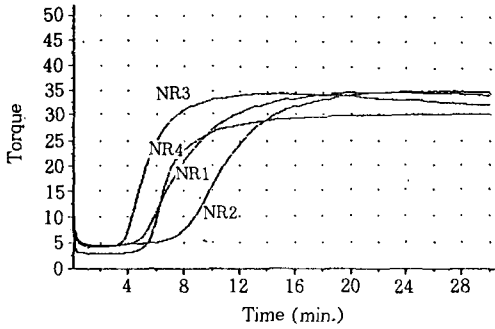


Fig. 1. Cure curves for NR compounds curing temperature 150°C.

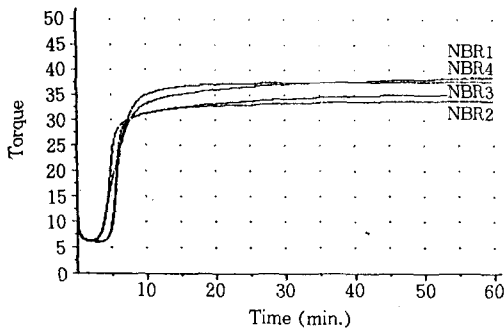


Fig. 2. Cure curves for NBR compounds curing temperature 150°C.

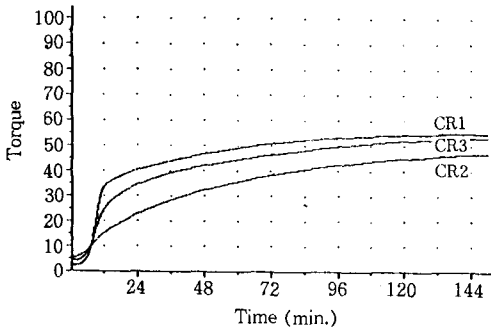


Fig. 3. Cure curves for CR compounds curing temperature 150°C.

가지로 온도가 상승함에 따라 빨라지는 경향을 나타내고 있다. 그리고, t_{280} 은 t_{90} - t_{10} 으로 계산되는 값으로 가황속도를 나타낸다. 가황속도 또한 온도에 민감하게 영향을 받는다는 사실을 확인할 수가 있었다.

첨가제에 대한 영향을 살펴보면, 촉진제 CZ를 사용한 NR-1보다 TT를 사용한 NR-2의 경우 스코치 시간이 빠르고, 적정가황시간도 빨라지는 것을 알수 있었다. 또한, 지연제 PVI를 0.2phr사용한 NR-4의 경우는 NR-1보다 스코치 시간이 길어지는 효과를 나타내고 있다. 그리고 가황제의 양을 2배이상 사용한 NR-4의 경우는 스코치 시간과 가황시간이 빨라지는 현상을 나타내었다.

Tabel 4와 5에 나타난 NBR계열과 CR계열의 가황 거동을 살펴보면 NR계열과 마찬가지로 스코치시간, 적정가황시간, 가황속도가 온도가 상승함에 따라 빨라지는 경향을 보여주고 있다. 이는 원료고무의 종류나 배합되는 첨가제의 종류에 관계없이 가황거동이 온도에 민감하게 반응한다는 것을 의미하는 것이다.

첨가제에 대한 영향에서 NBR계열은 NR계열과 마찬가지로 촉진제로 TT를 사용한 NBR-4의 경우에 가장 빠른 스코치 시간을 나타내고 있으며 적정가황시간도 빨라지는 경향을 나타내었다.

CR계열에서는 첨가물의 양을 고정하고 원료고무의 종류를 변화하여 살펴보았다. 스코치시간은 WRT를 사용한 CR-2의 경우가 가장 빠르나, 적정가황시간은 OS40을 사용한 CR-1의 경우가 빠르게 나타났으며, 두 고무를 50/50으로 혼합한 CR-3는 중간값을 나타내었다.

스코치에 있어서 온도와 시간과의 관계를 Fig. 4~6에 나타내었다. 스코치시간(또는 가황시간)의 대수 $\ln ts_2$ (또는 $\ln t_{90}$)와 측정온도를 절대온도로 환산한 역수 $1/T(^{\circ}K)$ 와의 관계에서 Arrhenius 관계식을 찾아낼수 있다. 보통 Arrhenius plot은 직선관계를 나타내고 시간-온도 계수를 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$ts_2 \text{ (or } t_{90}) = k \exp(A/T) \quad (1)$$

이 식을 이용하여 비례상수 k와 Arrhenius상수 A를 계산하여 Table 5에 나타내었다. 비례상수 k의 물리적인 의미에 대하여서는 아직까지 명확하게 밝혀지

Table 4. CR계열의 가황특성

CR 고무	temp.	ML(Nm)	MHF(Nm)	ts2(time)	t ₁₀ (time)	t ₅₀ (time)	t ₉₀ (time)	t ₂₈₀ (time)
CR-1	130℃	3.1	49.9	15 : 09	21 : 04	34 : 40	143 : 56	122 : 52
	140℃	2.6	56.9	8 : 11	11 : 24	18 : 48	121 : 43	110 : 19
	150℃	2.4	55.3	4 : 58	6 : 31	10 : 10	64 : 50	58 : 19
	160℃	2.8	50.1	2 : 47	3 : 28	5 : 08	18 : 57	15 : 29
	170℃	2.8	50.0	1 : 56	2 : 22	3 : 24	11 : 29	9 : 07
	180℃	3.0	49.9	1 : 20	1 : 35	2 : 10	5 : 58	4 : 23
CR-2	130℃	7.4	39.7	13 : 38	17 : 52	81 : 05	231 : 46	213 : 54
	140℃	6.8	45.6	8 : 44	12 : 30	58 : 55	179 : 07	166 : 37
	150℃	5.7	47.3	4 : 51	6 : 54	31 : 10	100 : 39	93 : 45
	160℃	6.7	48.9	2 : 57	3 : 54	16 : 05	55 : 59	52 : 05
	170℃	6.5	48.1	2 : 00	2 : 32	8 : 32	27 : 10	24 : 38
	180℃	6.9	48.5	1 : 29	1 : 50	5 : 18	15 : 20	13 : 20
CR-3	130℃	5.8	48.1	14 : 32	19 : 44	41 : 57	195 : 29	175 : 45
	140℃	4.7	53.4	7 : 59	11 : 03	27 : 30	145 : 56	134 : 53
	150℃	4.4	53.6	4 : 53	6 : 33	15 : 21	86 : 55	80 : 22
	160℃	5.0	49.9	2 : 55	3 : 38	7 : 08	31 : 43	28 : 05
	170℃	4.8	49.5	1 : 58	2 : 25	4 : 21	17 : 23	14 : 58
	180℃	4.9	49.6	1 : 24	1 : 39	2 : 45	8 : 43	7 : 04

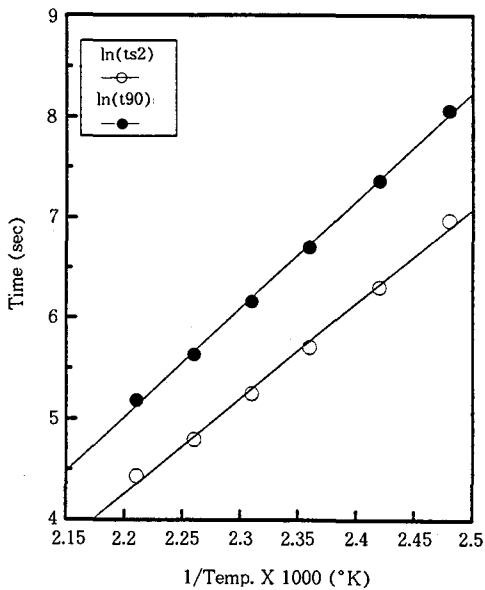


Fig. 4. Arrhenius plot of scorch and cure times of compound NR-1

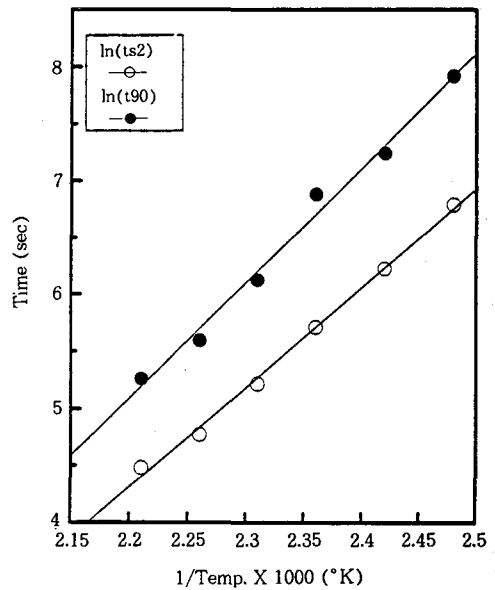


Fig. 5. Arrhenius plot of scorch and cure times of compound NBR-1

지는 않았지만 고무의 배합과 관계가 있는 것으로 알려지고 있다. ln(ts2)와 ln(t90)과의 관계를 Fig. 7~9

에 나타내었다. NR계열과 NBR계열은 직선관계를 나타내고 있는데 반하여 CR계열은 직선관계를 조금

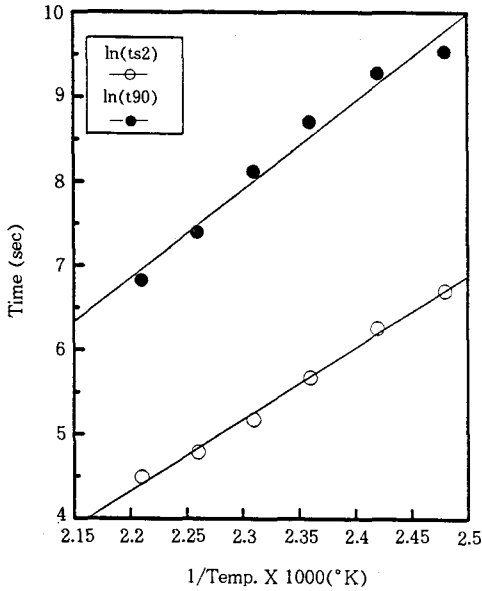


Fig. 6. Arrhenius plot of scorch and cure times of compound CR-2.

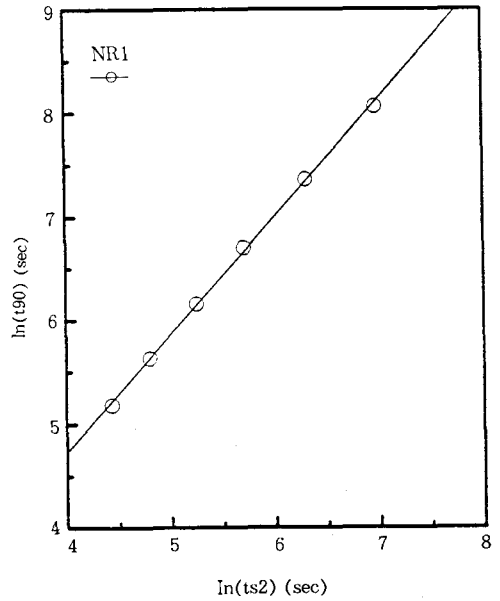


Fig. 7. Correlation between scorch and cure times of compound NR-1.

Table 5. Arrhenius Equation의 상수

종류	비례 상수 (k)		Arrhenius 상수 (A)	
	ts2	t90	ts2	t90
NR-1	-16.5	-18.6	9426	10720
NR-2	-15.0	-14.4	8669	8772
NR-3	-17.8	-18.6	10164	10809
NR-4	-14.3	-16.3	8464	9667
NBR-1	-14.9	-17.1	8743	10093
NBR-2	-14.0	-14.4	8333	8780
NBR-3	-13.9	-13.4	8197	8515
NBR-4	-13.2	-14.7	7877	8923
CR-1	-15.8	-22.3	9089	12798
CR-2	-14.4	-16.2	8529	10471
CR-3	-15.0	-20.4	8748	12112

벗어나는 경향을 나타내고 있다. Fig. 10~12에서의 가황기의 정도는 가황온도가 상승함에 따른 스코치시간 ts2값의 가황시간 t90에 미치는 거동을 나타낸 것으로 배합고무의 “민감성”을 의미하는 것이다. 이와 같은 측면에서 살펴보면, NR계열은 NE-1고무가 가장 낮은 온도 민감성을 나타내고 있으며, NBR계열은 NBR2 > NBR1 ≅ NBR4 > NBR3 순으로 증가되

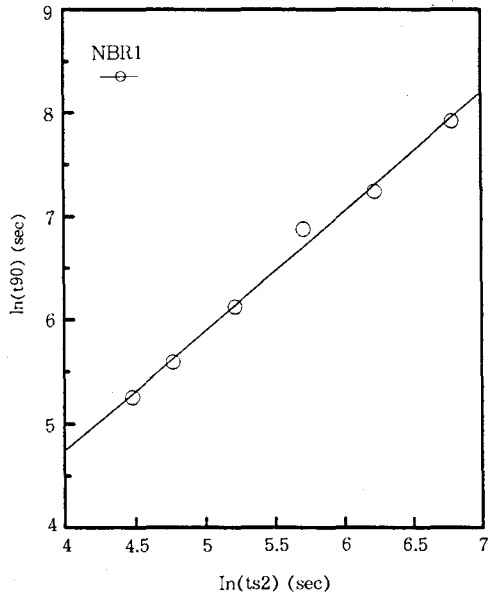


Fig. 8. Correlation between scorch and cure times of compound NBR-1.

고, CR계열은 CR1 > CR3 > CR2 순으로 증가되는 것을 알 수 있었다.

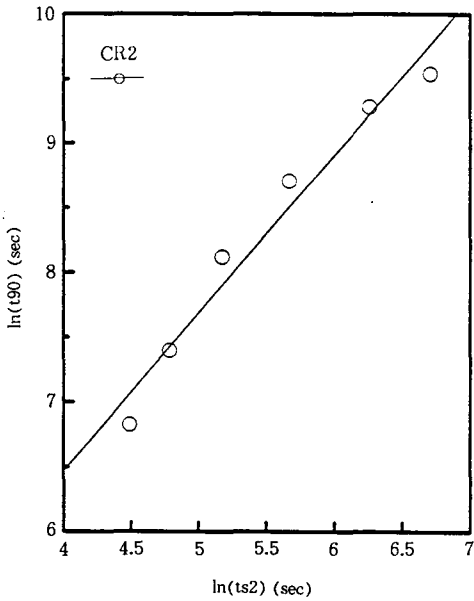


Fig. 9. Correlation between scorch and cure times of compound CR-2.

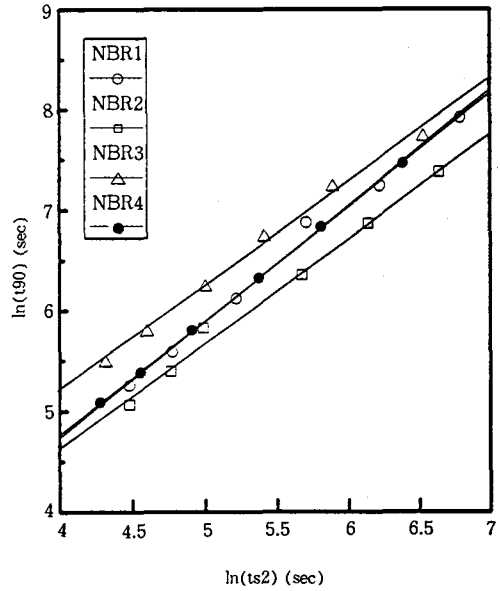


Fig. 11. Scorch-cure time correlations for NBR compounds to demonstrate "sensitivity".

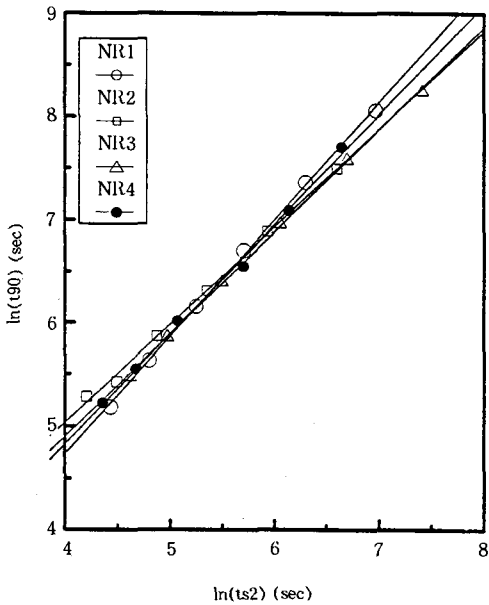


Fig. 10. Scorch-cure time correlations for NR compounds to demonstrate "sensitivity".

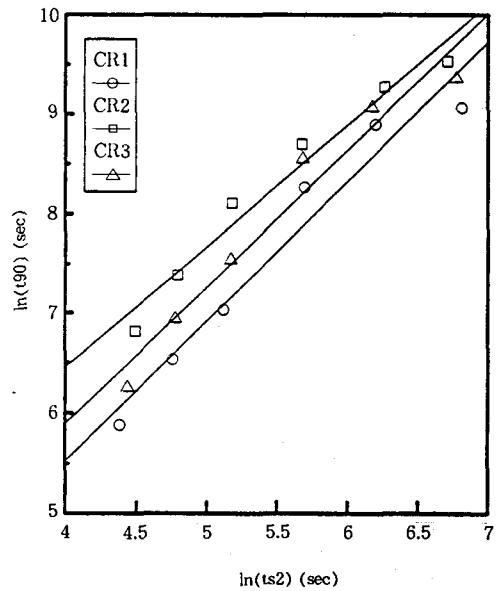


Fig. 12. Scorch-cure time correlations for CR compounds to demonstrate "sensitivity".

열분석은 수지나 고무 본래의 특성을 알수 있는 유용한 분석방법으로 본 연구에서는 DSC와 TGA를 이

용하여 열분석을 행하였고 그 결과를 Table 6에 나타내었다. NR계열의 T_g 는 -50°C 부근으로 가장 낮은

값을 나타내고 있으며, CR계열은 -30℃ 그리고 NBR계열의 고무는 -15℃ 부근의 T_g 값을 나타내고 있다. 같은 계열의 고무내에서의 유리전이온도 변화는 거의 작으며 가소제로 DOP를 사용한 NBR-4의 경우에는 약 5℃ 정도 낮은 값을 나타내었다. 열용량(ΔC_p)의 크기는 NBR계열>NR계열>CR계열 순으로 나타내고 있다.

Fig. 13~15는 각 고무계열에 대한 열무게분석(TGA) 결과를 나타낸 것이다. 원료고무에 온도를 점차 상승시키면 가황되거나 연화된 다음에 탄화되고 마지막으로 타서 재가 된다. 온도를 상승시키면 갑자기 열분해가 격심하게 되어 무게가 감소되는 온도를 열분해 온도라고 한다. 열분해 온도는 고무의 종류에 따라 달라지지만 대개의 경우 300~450℃에서 완전히 재가 된다. 열분해를 조사하는 방법으로 TGA를 많이 사용하고 있는데 이는 시료의 온도를 일정한 속도로 증가시키면서 시료의 무게감소를 연속적으로 측정하는 방법으로 각 고무의 열분해개시온도와 분해종료온도 및 고무의 열에 대한 안정성을 분석할 수 있다. 또한 열분석 종료 후의 잔류량은 고무조성에서의 충전제와 강화제의 양을 추정하는데 사용된다. NR계열의

열분해 개시온도는 305℃ 근처에서 시작되나 가황촉진제의 양이 많이 첨가된 NR-4는 284℃로 약 11℃ 저하되는 것을 알 수 있었다. 700℃에서의 잔류량을

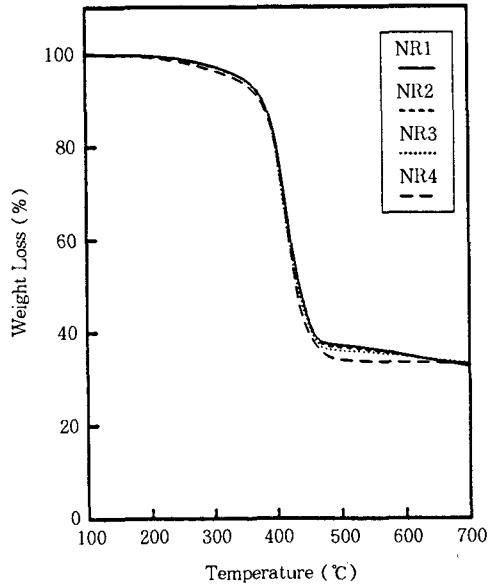


Fig. 13. Thermogram of NR compounds by TGA.

Table 6. 열분석 결과

합성고무	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	DOT ^{a)} (°C)	MDT ^{b)} (°C)	$W_T^{700°C}$ ^{c)}
NR-1	-49.23	0.34	307.7	414.3	32.8
NR-2	-49.99	0.38	305.4	416.7	33.0
NR-3	-49.77	0.39	304.2	408.5	33.4
NR-4	-53.73	0.39	284.3	416.7	33.1
NBR-1	-11.22	0.49	320.6	502.2	36.5
NBR-2	-13.72	0.44	297.2	497.5	36.0
NBR-3	-14.00	0.39	298.4	494.0	36.0
NBR-4	-20.06	0.37	272.6	490.5	40.1
CR-1	-31.04	0.27	274.9	358.1	56.9
CR-2	-30.21	0.26	262.0	337.0	58.0
CR-3	-29.58	0.22	267.9	349.9	57.4

- a) Decomposition onset temperature(°C).
- b) Maximum decomposition temperature(°C).
- c) % of residue at 700°C.

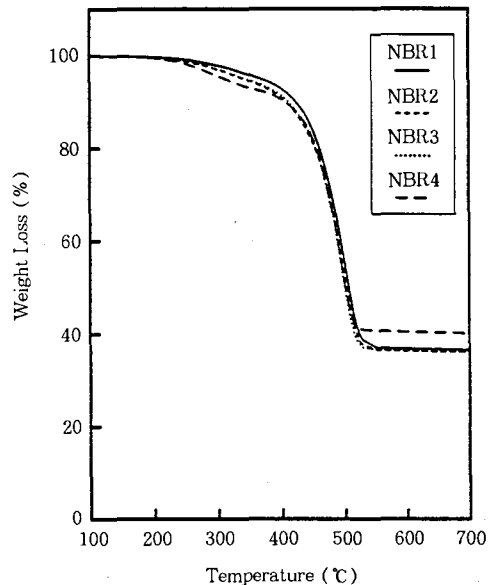


Fig. 14. Thermogram of NBR compounds by TGA.

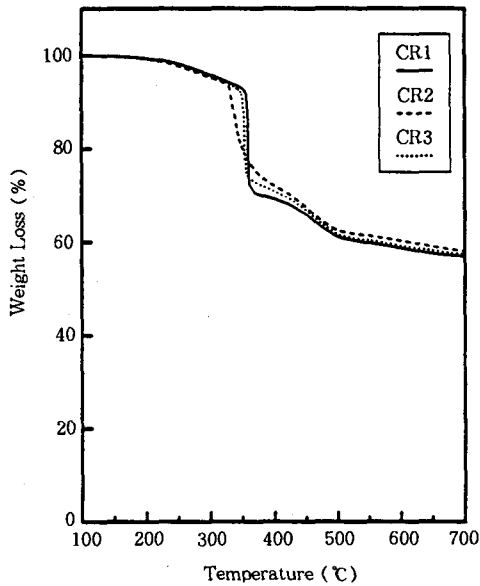


Fig. 15. Thermogram of CR compounds by TGA.

살펴보면 약 33%를 나타내고 있다. 이는 NR계열의 배합에서 총량 165phr에 대하여 첨가제로 사용한 카본블랙 50phr과 ZnO 5phr가 남은 것 $[(50+5)/165 \times 100 = 33.3]$ 으로 이론적인 값과 정확히 일치하는 것을 볼 수 있었다.

NBR계열의 경우에는 가스제와 가황촉진제에 따라서 열분해 개시온도가 272°C~320°C로 변화되고, 700°C에서의 잔류물질은 카본블랙, ZnO 및 가스제로 이용한 A₂ Oil과 DOP가 남은 것으로 이론적인 값과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. CR계열의 열분해개시온도는 270°C 부근으로 앞의 NR계열과 NBR계열보다는 낮은 열안정성을 나타내고 있다. 700°C에서의 무게 잔량에 의한 이론적인 추정값은 46%로 실제값과는 약 10%의 차이를 나타내고 있다. 이는 CR고무 자체 성분이 완전히 없어지지 않고 일부 잔류하는 것으로 추정된다.

IV. 결 론

산업적으로 많이 사용되고 있는 NR, NBR 및 CR

고무에 대한 가황특성과 열적성질에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고무의 종류에 무관하게 가공 온도가 상승함에 따라 최저 토오크와 최고 토오크 값이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 스코치시간과 가황속도도 빨라지는 경향을 나타내었다. CR계열의 경우에는 150°C 이하에서의 적정가황시간이 60분이상으로 생산성 향상을 위하여서는 고온이나, 가황제의 양을 증가시킬 필요가 있으며, 가황촉진제로 TT를 사용하는 경우가 가장 온도에 민감하게 반응하였다.

2. 스코치시간과 가황시간의 관계에서 가황고무에 대한 온도 민감성을 추정하면, NBR계열은 NBR2 > NBR1 ≅ NBR4 > NBR3 순으로 증가되었고 CR계열은 CR1 > CR3 > CR2 순으로 증가되었다.

3. 가황고무의 유리전이온도(T_g)는 NR계열의 경우에 -50°C 부근으로 가장 낮은 값을 나타내고 있으며, CR계열은 -30°C 그리고 NBR계열의 고무는 -15°C 부근의 값을 나타내고 있다. 열적 안정성에 대한 결과는 260~320°C에서 열분해가 시작되었고, 700°C에서의 잔류량에 대한 조사결과 카본블랙과 무기첨가제의 실제배합량과 실험결과가 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 이현오, 고무학회지, 6, 2, 92 (1971).
2. 김석배, 고무학회지, 5, 2, 230 (1970).
3. 백봉기, 이옥상, 고무학회지 5, 2, 165 (1970).
4. 韓國고무學會, “基礎고무技術”, (1983).
5. I. Franta, “Elastomers and Rubber Compounding Materials”, Amsterdam, Elsevier (1989).
6. M Morton, “Rubber Technology”, Third Edition, New York. Van Nostrand Reinhold Company (1987).
7. P. R. Johnson, *Rubber Chem. & Tech.*, 40, 650 (1976).
8. P. Thavamani and A. K. Bhowmick, *Rubber Chem. & Tech.*, 65, 31 (1992).